

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015年2月12日(12.02.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/019596 A1

- (51) 国際特許分類:
C23C 18/20 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/004068
- (22) 国際出願日: 2014年8月4日(04.08.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-163360 2013年8月6日(06.08.2013) JP
- (71) 出願人: 出光興産株式会社 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008321 東京都千代田区丸の内三丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 中村 師健 (NAKAMURA, Mitsutake); 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 Chiba (JP). 小野寺 真吾 (ONODERA, Shingo); 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 Chiba (JP). 荒井 直子 (ARAI, Naoko); 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 Chiba (JP). 深津 文起 (FUKATSU, Fumioki); 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 渡辺 喜平, 外 (WATANABE, Kihei et al.); 〒1010041 東京都千代田区神田須田町一丁目2番 芝信神田ビル3階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: COMPOSITION FOR FORMING ELECTROLESS PLATING UNDERLAYER FILM

(54) 発明の名称: 無電解めっき下地膜形成用組成物

(57) Abstract: A composition for forming an electroless plating underlayer film, which comprises an electrically conductive polymer, a urethane resin and an epoxy resin, wherein the amount of the epoxy resin to be contained is 0.2 to 30 wt% relative to the total amount of the electrically conductive polymer, the urethane resin and the epoxy resin.

(57) 要約: 導電性ポリマー、ウレタン樹脂及びエポキシ樹脂を含み、前記エポキシ樹脂の配合量が、導電性ポリマー、ウレタン樹脂及びエポキシ樹脂の合計に対し、0.2重量%～30重量%である無電解めっき下地膜形成用組成物。



WO 2015/019596 A1

明 細 書

発明の名称：無電解めっき下地膜形成用組成物

技術分野

[0001] 本発明は、無電解めっき下地膜形成用組成物、無電解めっき下地膜、及びめっき積層体に関する。

背景技術

[0002] 導電性高分子は、電解コンデンサや電子機器のバックアップ用電池、携帯電話やノート型パソコンに使用されているリチウムイオン電池の電極等に使

用されている。
例えば導電性高分子の一種であるポリアニリンは、その電氣的な特性に加え、安価なアニリンから比較的簡便に合成でき、かつ導電性を示す状態で酸素等に対して優れた安定性を示すという利点及び特性を有する。また、特許文献1に記載の方法によって簡便に、かつ高導電のポリアニリンを得ることができる。

さらに、導電性高分子には還元力を有するものも多く、この特性を活かしてポリカーボネート（PC）やポリエチレンテレフタレート（PET）等の各種基材の無電解めっきの下地膜として注目されている（特許文献2～8）。

[0003] しかしながら、ポリアニリン複合体単独から成る無電解めっき下地膜はポリカーボネートやポリアミド、ポリイミド等の基材との密着性が十分ではなかった。また、無電解めっき下地膜を電子部品に組み込む際には、耐熱性や熱衝撃試験に耐えることが望まれる。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第2005／052058号パンフレット

特許文献2：特開2007－270180号公報

特許文献3：特開2008－163371号公報

特許文献4：特開2011-208174号公報

特許文献5：特開2011-168814号公報

特許文献6：特開2011-168813号公報

特許文献7：特開2011-74407号公報

特許文献8：特開2010-95776号公報

発明の概要

[0005] 本発明の目的は、優れた成形加工性、めっき析出性を有する無電解めっき下地膜形成用の組成物を提供することである。

[0006] 本発明によれば、以下の無電解めっき下地膜形成用組成物、無電解めっき下地膜、及びめっき積層体が提供される。

1. 導電性ポリマー、ウレタン樹脂及びエポキシ樹脂を含み、

前記エポキシ樹脂の配合量が、導電性ポリマー、ウレタン樹脂及びエポキシ樹脂の合計に対し、0.2重量%～30重量%である無電解めっき下地膜形成用組成物。

2. さらにポリビニルアセタール樹脂を含む1記載の無電解めっき下地膜形成用組成物。

3. 前記ポリビニルアセタール樹脂が、ポリビニルブチラールである2記載の無電解めっき下地膜形成用組成物。

4. 前記エポキシ樹脂のガラス転移温度が60℃～110℃である1～3のいずれか記載の無電解めっき下地膜形成用組成物。

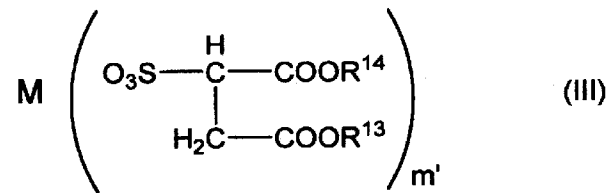
5. 前記エポキシ樹脂が、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、ビスフェノール型エポキシ樹脂及びナフタレン型エポキシ樹脂からなる群から選ばれる1種以上である1～4のいずれか記載の無電解めっき下地膜形成用組成物。

6. 前記導電性ポリマーが置換又は無置換のポリアニリンがドーパントによってドーピングされたポリアニリン複合体である1～5のいずれか記載の無電解めっき下地膜形成用組成物。

7. 前記ドーパントが下記式（III）で表されるスルホコハク酸誘導体である

6 記載の無電解めっき下地膜形成用組成物。

[化1]



(式 (III) 中、Mは、水素原子、有機遊離基又は無機遊離基である。m' は、Mの価数である。R¹³及びR¹⁴は、それぞれ炭化水素基又は－(R¹⁵O)_r－R¹⁶基である。R¹⁵は、それぞれ炭化水素基又はシリレン基であり、R¹⁶は水素原子、炭化水素基又はR¹⁷₃Si－基であり、rは1以上の整数である。R¹⁷は、それぞれ炭化水素基である。)

8. 前記ドーパントがジ－2－エチルヘキシルスルホコハク酸ナトリウムである6又は7記載の無電解めっき下地膜形成用組成物。

9. 前記ウレタン樹脂が、2種以上のウレタン樹脂である1～8のいずれか記載の無電解めっき下地膜形成用組成物。

10. 前記ウレタン樹脂が、MAUシリーズ、ASPUシリーズ、ハイドランシリーズ、ユーコートシリーズ、アクリットシリーズ及びPTG-RSNからなる群から選ばれる少なくとも2種のウレタン樹脂である1～9のいずれか記載の無電解めっき下地膜形成用組成物。

11. さらに溶剤を含む1～10のいずれか記載の無電解めっき下地膜形成用組成物。

12. 1～11のいずれか記載の無電解めっき下地形成用組成物から得られる無電解めっき下地膜。

13. 金属を含む無電解めっき層と、

12記載の無電解めっき下地膜と、

基板とを含み、前記無電解めっき層の面と前記無電解めっき下地膜の面が接しているめっき積層体。

14. 前記金属が銅である13記載のめっき積層体。

15. 前記基板が樹脂である13又は14記載のめっき積層体。

16. 前記基板がポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリイミド樹脂、又はポリフェニレンサルファイド樹脂である13～15のいずれか記載のめっき積層体。

17. 1～11のいずれか記載の無電解めっき下地膜形成用組成物を用いる無電解めっき下地膜の製造方法。

18. 基板上に、1～11のいずれか記載の無電解めっき下地膜形成用組成物を用いて無電解めっき下地膜を形成する工程、及び

前記無電解めっき下地膜上に、金属を含む無電解めっき層を形成する工程を含む

無電解めっき積層体の製造方法。

19. 前記無電解めっき下地膜にパラジウムを担持させ、その後、無電解めっき液に接触させることにより無電解めっき層を形成する18記載の無電解めっき積層体の製造方法。

20. 前記無電解めっき下地膜に塩化パラジウム溶液を接触させることによりパラジウムを担持させる19記載の無電解めっき積層体の製造方法。

21. 前記無電解めっき液がCu、Ni、Au、Pd、Ag、Sn、Co及びPtから選択される1以上の金属を含む19又は20記載の無電解めっき積層体の製造方法。

22. 13～16のいずれかに記載のめっき積層体を用いた電子回路。

23. 13～16のいずれかに記載のめっき積層体を用いたコネクタ。

24. 13～16のいずれかに記載のめっき積層体を用いたコイル。

[0007] 本発明によれば、優れた成形加工性、めっき析出性を有する無電解めっき下地膜形成用の組成物が提供できる。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]本発明のめっき積層体の一実施形態の層構成を示す概略図である。

発明を実施するための形態

[0009] [無電解めっき下地膜形成用組成物]

本発明の無電解めっき下地膜形成用組成物は、導電性ポリマー、ウレタン

樹脂及びエポキシ樹脂を含み、前記エポキシ樹脂の配合量が、導電性ポリマー、ウレタン樹脂及びエポキシ樹脂の合計に対し、0.2重量%～30重量%である。

また、本発明の無電解めっき下地膜形成用組成物は、任意に溶剤を含むことができる。

無電解めっきとは、電気分解を行わず、還元剤を用いる自己触媒作用を有する金属のめっき方法であり、例えば無電解銅めっきの場合、溶液中の銅イオンを、ホルムアルデヒド等の還元剤を用いて還元して金属銅被膜を析出させ、析出した金属銅が自己触媒となってさらに銅イオンを金属化し、析出させる化学的プロセスである。

本発明の組成物は無電解めっき層の下地層の形成に用いる。

[0010] 本発明の組成物は、ウレタン樹脂を含むことにより基材やめっき層との密着性が高まり、さらに所定量のエポキシ樹脂を混合することで、成形加工性及びめっき析出性を向上させることができる。

[0011] 本発明の組成物は、溶剤を除いて、例えば、90%重量以上、95重量%以上、98重量%以上、又は100重量%が、導電性ポリマー、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂及び任意にポリビニルアセタール樹脂、耐熱安定化剤からなってもよい。

[0012] [無電解めっき下地膜形成用組成物の製造方法]

本発明の無電解めっき下地膜形成用組成物の各成分を混合することで、無電解めっき下地膜形成用組成物を得ることができる。

[0013] [導電性ポリマー]

導電性ポリマーの例としては、 π 共役ポリマーがドーパントによってドーピングされている π 共役ポリマー複合体が挙げられ、具体的には、置換又は無置換のポリアニリンがドーパントによってドーピングされているポリアニリン複合体、置換又は無置換のポリピロールがドーパントによってドーピングされているポリピロール複合体、並びに置換又は無置換のポリチオフェンがドーパントによってドーピングされているポリチオフェン複合体が挙げられ、置換又は無置

換のポリアニリンがドーパントによってドーピングされているポリアニリン複合体が好ましい。

[0014] ポリアニリンの重量平均分子量（以下、分子量という）は、好ましくは20,000以上である。分子量は、好ましくは20,000～500,000であり、より好ましくは20,000～300,000であり、さらに好ましくは20,000～200,000である。ここで、上記の重量平均分子量はポリアニリン複合体の分子量ではなく、ポリアニリンの分子量である。

[0015] 分子量分布は、好ましくは1.5以上10.0以下である。導電率の観点からは分子量分布は小さい方が好ましいが、溶剤への溶解性の観点では、分子量分布が広い方が好ましい場合もある。

分子量と分子量分布は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）によりポリスチレン換算で測定する。

[0016] 置換ポリアニリンの置換基としては、例えばメチル基、エチル基、ヘキシル基、オクチル基等の直鎖又は分岐の炭化水素基；メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基；フェノキシ基等のアリールオキシ基；トリフルオロメチル基（ $-\text{CF}_3$ 基）等のハロゲン化炭化水素が挙げられる。

ポリアニリンは、汎用性及び経済性の観点から無置換のポリアニリンが好ましい。

[0017] 置換もしくは無置換のポリアニリンは、好ましくは塩素原子を含まない酸の存在下で重合して得られるポリアニリンである。塩素原子を含まない酸とは、例えば1族～16族及び18族に属する原子からなる酸である。具体的には、リン酸が挙げられる。塩素原子を含まない酸の存在下で重合して得られるポリアニリンとして、リン酸の存在下で重合して得られるポリアニリンが挙げられる。

塩素原子を含まない酸の存在下で得られたポリアニリンは、ポリアニリン複合体の塩素含有量をより低くすることができる。

[0018] ポリアニリン複合体の塩素含有量は、好ましくは0.6重量%以下であり

、より好ましくは0.1重量%以下であり、さらに好ましくは0.04重量%以下であり、最も好ましくは0.0001重量%以下である。

上記塩素含有量は、燃焼－イオンクロマト法によって測定する。

[0019] ポリアニリン複合体のドーパントとしては、例えばブレンステッド酸又はブレンステッド酸の塩から生じるブレンステッド酸イオンが挙げられ、好ましくは有機酸又は有機酸の塩から生じる有機酸イオンであり、さらに好ましくは下記式(1)で示される化合物(プロトン供与体)から生じる有機酸イオンである。

尚、本発明において、ドーパントが特定の酸であると表現する場合、及びドーパントが特定の塩であると表現する場合があるが、いずれも特定の酸又は特定の塩から生じる特定の酸イオンが、上述した π 共役ポリマーにドーピングするものとする。

[0020] $M(XAR_n)_m$ (1)

式(1)のMは、水素原子、有機遊離基又は無機遊離基である。

上記有機遊離基としては、例えば、ピリジニウム基、イミダゾリウム基、アニリニウム基が挙げられる。また、上記無機遊離基としては、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム、アンモニウム、カルシウム、マグネシウム、鉄が挙げられる。

式(1)のXは、アニオン基であり、例えば $-SO_3^-$ 基、 $-PO_3^{2-}$ 基、 $-PO_4(OH)^-$ 基、 $-OPO_3^{2-}$ 基、 $-OPO_2(OH)^-$ 基、 $-COO^-$ 基が挙げられ、好ましくは $-SO_3^-$ 基である。

[0021] 式(1)のAは($M(XAR_n)_m$ のAの定義は)、置換又は無置換の炭化水素基である。

上記炭化水素基は、鎖状もしくは環状の飽和脂肪族炭化水素基、鎖状もしくは環状の不飽和脂肪族炭化水素基、又は芳香族炭化水素基である。

[0022] 鎖状の飽和脂肪族炭化水素基としては、直鎖もしくは分岐状のアルキル基が挙げられる。

環状の飽和脂肪族炭化水素基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシ

ル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等のシクロアルキル基が挙げられる。環状の飽和脂肪族炭化水素基は、複数の環状の飽和脂肪族炭化水素基が縮合していてもよい。例えば、ノルボルニル基、アダマンチル基、縮合したアダマンチル基が挙げられる。

[0023] 芳香族炭化水素基としては、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基が挙げられる。鎖状の不飽和脂肪族炭化水素としては、直鎖もしくは分岐状のアルケニル基が挙げられる。

[0024] ここで、Aが置換の炭化水素基である場合の置換基は、アルキル基、シクロアルキル基、ビニル基、アリル基、アリール基、アルコキシ基、ハロゲン基、ヒドロキシ基、アミノ基、イミノ基、ニトロ基、シリル基又はエステル基である。

[0025] 式(1)のRは、Aと結合しており、それぞれ、 $-H$ 、 $-R^1$ 、 $-OR^1$ 、 $-COR^1$ 、 $-COOR^1$ 、 $-(C=O)-(COR^1)$ 、又は $-(C=O)-(COOR^1)$ で表わされる置換基あり、 R^1 は、置換基を含んでもよい炭化水素基、シリル基、アルキルシリル基、 $-(R^2O)_x-R^3$ 基、又は $-(OSiR^3_2)_x-OR^3$ である。 R^2 はそれぞれアルキレン基、 R^3 はそれぞれ炭化水素基であり、 x は1以上の整数である。

[0026] R^1 の炭化水素基としては、メチル基、エチル基、直鎖もしくは分岐のブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、ペンタデシル基、エイコサニル基等が挙げられる。また、上記炭化水素基の置換基は、アルキル基、シクロアルキル基、ビニル基、アリル基、アリール基、アルコキシ基、ハロゲン基、ヒドロキシ基、アミノ基、イミノ基、ニトロ基又はエステル基である。 R^3 の炭化水素基も R^1 と同様である。

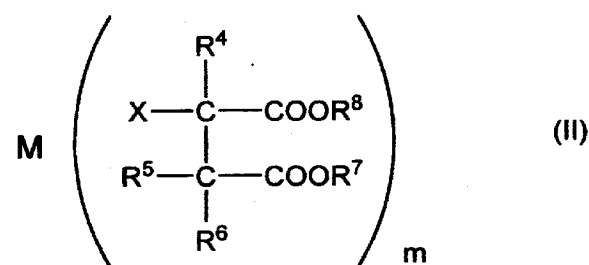
[0027] R^2 のアルキレン基としては、例えばメチレン基、エチレン基、プロピレン基等が挙げられる。

式(1)の n は1以上の整数であり、式(1)の m は、Mの価数/ X の価数である。

[0028] 式(Ⅰ)で示される化合物としては、ジアルキルベンゼンスルホン酸、ジアルキルナフタレンスルホン酸、又はエステル結合を2以上含有する化合物が好ましい。

上記エステル結合を2以上含有する化合物は、スルホフタル酸エステル、又は下記式(Ⅱ)で表される化合物がより好ましい。

[化2]



式(Ⅱ)中、M及びXは、式(Ⅰ)と同様である。Xは、 $-SO_3^-$ 基が好ましい。

R^4 、 R^5 及び R^6 は、それぞれ水素原子、炭化水素基又は R^9_3Si- 基である。ここで、3つの R^9 はそれぞれ炭化水素基である。

R^4 、 R^5 及び R^6 が炭化水素基である場合の炭化水素基としては、炭素数1～24の直鎖もしくは分岐状のアルキル基、芳香環を含むアリール基、アルキルアリール基等が挙げられる。

R^9 の炭化水素基としては、 R^4 、 R^5 及び R^6 の場合と同様である。

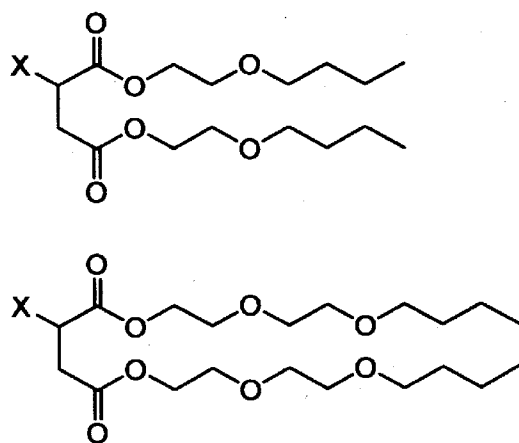
[0029] 式(Ⅱ)の R^7 及び R^8 は、それぞれ、炭化水素基又は $-(R^{10}O)_q-R^{11}$ 基である。 R^{10} は炭化水素基又はシリレン基であり、 R^{11} は水素原子、炭化水素基又は R^{12}_3Si- であり、 q は1以上の整数である。3つの R^{12} は、それぞれ炭化水素基である。

[0030] R^7 及び R^8 が炭化水素基である場合の炭化水素基としては、炭素数1～24、好ましくは炭素数4以上の直鎖もしくは分岐状のアルキル基、芳香環を含むアリール基、アルキルアリール基等が挙げられ、 R^7 及び R^8 が炭化水素基である場合の炭化水素基の具体例としては、例えば、直鎖又は分岐状のブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基等が挙げられる。

[0031] R^7 及び R^8 における、 R^{10} が炭化水素基である場合の炭化水素基としては、例えば炭素数1～24の直鎖もしくは分岐状のアルキレン基、芳香環を含むアリーレン基、アルキルアリーレン基、アリールアルキレン基である。また、 R^7 及び R^8 における、 R^{11} 及び R^{12} が炭化水素基である場合の炭化水素基としては、 R^4 、 R^5 及び R^6 の場合と同様であり、 q は、1～10であることが好ましい。

[0032] R^7 及び R^8 が $-(R^{10}O)_q-R^{11}$ 基である場合の式(II)で表わされる化合物の具体例としては、下記式で表わされる2つの化合物である。

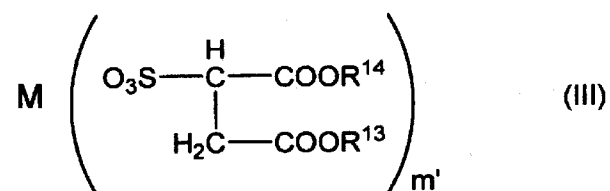
[化3]



(式中、 X は式(1)と同様である。)

[0033] 上記式(II)で表わされる化合物は、下記式(III)で示されるスルホコハク酸誘導体であることがさらに好ましい。

[化4]



式(III)中、 M は、式(1)と同様である。 m' は、 M の価数である。

R^{13} 及び R^{14} は、それぞれ、炭化水素基又は $-(R^{15}O)_r-R^{16}$ 基である。 R^{15} はそれぞれ炭化水素基又はシリレン基であり、 R^{16} は水素原子、炭化水素基又は $R^{17}_3\text{Si}-$ 基であり、 r は1以上の整数である。3つの R^{17} は

それぞれ炭化水素基である。

[0034] R^{13} 及び R^{14} が炭化水素基である場合の炭化水素基としては、 R^7 及び R^8 と同様である。

R^{13} 及び R^{14} において、 R^{15} が炭化水素基である場合の炭化水素基としては、上記 R^{10} と同様である。また、 R^{13} 及び R^{14} において、 R^{16} 及び R^{17} が炭化水素基である場合の炭化水素基としては、上記 R^4 、 R^5 及び R^6 と同様である。

r は、 $1 \sim 10$ であることが好ましい。

[0035] R^{13} 及び R^{14} が $-(R^{15}O)_r-R^{16}$ 基である場合の具体例としては、 R^7 及び R^8 における $-(R^{10}O)_q-R^{11}$ と同様である。

R^{13} 及び R^{14} の炭化水素基としては、 R^7 及び R^8 と同様であり、ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、デシル基が好ましい。

[0036] 式 (1) で示される化合物としては、ジ-2-エチルヘキシルスルホコハク酸、ジ-2-エチルヘキシルスルホコハク酸ナトリウム（エーロゾル OT）が好ましい。

[0037] ポリアニリン複合体のドーパントが、置換又は無置換のポリアニリンにドーピングしていることは、紫外・可視・近赤外分光法や X 線光電子分光法によって確認することができ、当該ドーパントは、ポリアニリンにキャリアを発生させるに十分な酸性を有していれば、特に化学構造上の制限なく使用できる。

[0038] ポリアニリンに対するドーパントのドーピング率は、好ましくは 0.35 以上 0.65 以下であり、より好ましくは 0.42 以上 0.60 以下であり、さらに好ましくは 0.43 以上 0.57 以下であり、特に好ましくは 0.44 以上 0.55 以下である。

尚、ドーピング率は（ポリアニリンにドーピングしているドーパントのモル数）／（ポリアニリンのモノマーユニットのモル数）で定義される。例えば無置換ポリアニリンとドーパントを含むポリアニリン複合体のドーピング率が 0.5 であることは、ポリアニリンのモノマーユニット分子 2 個に対し、ドーパント

が1個ドーピングしていることを意味する。

[0039] 尚、ドーピング率は、ポリアニリン複合体中のドーパントとポリアニリンのモノマーユニットのモル数が測定できれば算出可能である。例えば、ドーパントが有機スルホン酸の場合、ドーパント由来の硫黄原子のモル数と、ポリアニリンのモノマーユニット由来の窒素原子のモル数を、有機元素分析法により定量し、これらの値の比を取ることでドーピング率を算出できる。但し、ドーピング率の算出方法は、当該手段に限定されない。

[0040] ポリアニリン複合体は、さらにリンを含んでも含まなくてもよい。

ポリアニリン複合体がリンを含む場合、リンの含有量は例えば10重量ppm以上5000重量ppm以下である。

上記リンの含有量は、ICP発光分光分析法で測定することができる。

また、ポリアニリン複合体は、不純物として第12族元素（例えば亜鉛）を含まないことが好ましい。

[0041] ポリアニリン複合体は、周知の製造方法で製造することができる。例えば、プロトン供与体、リン酸、及びプロトン供与体とは異なる乳化剤を含み、2つの液相を有する溶液中で、置換又は無置換のアニリンを化学酸化重合することにより製造できる。また、置換又は無置換のアニリン、プロトン供与体、リン酸、及びプロトン供与体とは異なる乳化剤を含み、2つの液相を有する溶液中に、酸化重合剤を加えることにより製造できる。

[0042] ここで「2つの液相を有する溶液」とは、溶液中に相溶しない2つの液相が存在する状態を意味する。例えば、溶液中に「高極性溶媒の相」と「低極性溶媒の相」が存在する状態、を意味する。

また、「2つの液相を有する溶液」は、片方の液相が連続相であり、他方の液相が分散相である状態も含む。例えば「高極性溶媒の相」が連続相であり「低極性溶媒の相」が分散相である状態、及び「低極性溶媒の相」が連続相であり「高極性溶媒の相」が分散相である状態が含まれる。

上記ポリアニリン複合体の製造方法に用いる高極性溶媒としては、水が好ましく、低極性溶媒としては、例えばトルエン、キシレン等の芳香族炭化水

素が好ましい。

[0043] 上記プロトン供与体は、好ましくは上記式 (I) で表わされる化合物である。

[0044] 上記乳化剤は、親水性部分がイオン性であるイオン性乳化剤、及び親水性部分が非イオン性である非イオン性乳化剤のどちらでも使用でき、また、1種又は2種以上の乳化剤を混合して使用してもよい。

[0045] 化学酸化重合に用いる酸化剤としては、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化水素のような過酸化物；ニクロム酸アンモニウム、過塩素酸アンモニウム、硫酸カリウム鉄 (III)、三塩化鉄 (III)、二酸化マンガ、ヨウ素酸、過マンガン酸カリウム、あるいはパラトルエンスルホン酸鉄等が使用でき、好ましくは過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩である。

これら酸化剤は単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。

[0046] ポリピロールの分子量、分子量分布、置換ポリピロールの置換基は上記ポリアニリンと同様である。

[0047] ポリピロール複合体のドーパントとしては、特に制限はなく、一般的にピロール及び／又はピロール誘導体の重合体を含んでなる導電性ポリマーに好適に用いられるアクセプター性ドーパントを適宜使用できる。

代表的なものとしては、例えば、ポリスチレンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、アントラキノンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、スルホサリチル酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、アリルスルホン酸等のスルホン酸類、過塩素酸、塩素、臭素等のハロゲン類、ルイス酸、プロトン酸等がある。これらは、酸形態であってよいし、塩形態にあることもできる。モノマーに対する溶解性の観点から好ましいものは、過塩素酸テトラブチルアンモニウム、過塩素酸テトラエチルアンモニウム、テトラフルオロホウ酸テトラブチルアンモニウム、トリフルオロメタンスルホン酸テトラブチルアンモニウム、トリフルオロスルホンイミドテトラブチルアンモニウム、ドデシルベン

ゼンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸等である。

[0048] ドーパントを使用する場合のドーパントの使用量は、ピロール重合体単位ユニット当たりドーパント0.01～0.3分子となる量が好ましい。0.01分子未満では、十分な導電性パスを形成するに必要なドーパント量としては不十分であり、高い導電性を得ることが難しい。一方、0.3分子超加えてもドーパ率は向上しないから、0.3分子超のドーパントの添加は経済上好ましくない。ここでピロール重合体単位ユニットとは、ピロールモノマーが重合して得られるピロール重合体のモノマー1分子に対応する繰返し部分のことを指す。

[0049] ポリチオフェンの分子量、分子量分布、置換ポリチオフェンの置換基は上記ポリアニリンと同様である。置換ポリチオフェンとしては、ポリエチレンジオキシチオフェン（PEDOT）が好ましい。

[0050] ポリチオフェン複合体のドーパントとしては、アニオン系界面活性剤の有機酸イオン、無機酸イオンが挙げられる。アニオン系界面活性剤の有機酸イオンとしては、スルホン酸系イオン、エステル化された硫酸イオン等が挙げられる。無機酸イオンとしては、硫酸イオン、ハロゲンイオン、硝酸イオン、過塩素酸イオン、ヘキサシアノ鉄酸イオン、リン酸イオン、リンモリブデン酸イオン等が挙げられる。

[0051] 塗膜中の導電性ポリマーの含有量、即ち、組成物中の導電性ポリマー、ウレタン樹脂及びエポキシ樹脂の合計に対する導電性ポリマーの割合は、31重量%～80重量%が好ましく、より好ましくは40重量%～70重量%、さらに好ましくは50重量%～60重量%である。

導電性ポリマーの割合が30重量%以下と低くなるとめっきの析出性が悪化するおそれがある。

[0052] [ウレタン樹脂]

ウレタン樹脂としては、例えば、ポリイソシアネートとポリオールを反応させて得られるもの等を用いることができる。

[0053] ポリイソシアネートとしては、少なくとも2つ以上のイソシアネート基を

有する化合物であれば、特に限定されず公知のものを使用することができる。

具体的には、例えば、TDI（トリレンジイソシアネート）系、MDI（ジフェニルメタンジイソシアネート）系、XDI（キシリレンジイソシアネート）系、NDI（ナフチレン1,5-ジイソシアネート）系、TMXDI（テトラメチレンキシリレンジイソシアネート）系等の芳香族系イソシアネート、IPDI（イソホロンジイソシアネート）系、H12MDI（水添MDI、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート）系、H6XDI（水添XDI）系等の脂環族系イソシアネート、HDI（ヘキサメチレンジイソシアネート）系、DDI（ダイマー酸ジイソシアネート）系、NBDI（ノルボルネン・ジイソシアネート）系等の脂肪族系イソシアネート等がある。これらは1種を単独で用いても2種以上を併用してもよい。

[0054] また、ポリオールとしては、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシテトラメチレングリコール等のポリエーテルポリオール類、ポリエチレンアジペート、ポリエチレンブチレンアジペート、ポリカプロラクトン等のポリエステルポリオール類、アクリル系ポリオール、ポリカーボネート系ポリオール、ポリジメチルシロキサン-エチレンオキサイド付加物、ポリジメチルシロキサン-プロピレンオキサイド付加物、ひまし油等を挙げることができる。これらは1種を単独で用いても2種以上を併用してもよい。

[0055] ウレタン樹脂は柔らかく延伸性があるため、ポリアニリンと混合してもポリアニリンが有する延伸追随性を損ねることはない。

組成物中の導電性ポリマー、ウレタン樹脂及びエポキシ樹脂の合計に対するウレタン樹脂の割合は10重量%～68.8重量%が好ましく、より好ましくは20重量%～65重量%であり、さらに好ましくは25重量%～60重量%であり、最も好ましくは30重量%～50重量%である。

含有量が少なすぎると、基材への密着性が発現せず容易に剥離してしまうおそれがある。また、多すぎるとポリアニリンの割合が低下するため、めっ

きの析出性が悪化するおそれがある。

[0056] ウレタン樹脂としては、具体的に、MAU1008、MAU4308HV、MAU5022、MAU9022等のMAUシリーズ（大日精化工業株式会社製）、ASPU360、ASPU112、ASPU116、ASPU121等のASPUシリーズ（DIC株式会社製）、ハイドランAP-20、AP-30F、AP-40F、WLS-213等のハイドランシリーズ（DIC社製）、ユーコートUX-150、UX-200、UX-310、UWS-145等のユーコートシリーズ（三洋化成社製）、アクリットWBR-2018、WBR-016U、WEM-3008等のアクリットシリーズ（大成ファインケミカル社製）、PTG-RSN（DICグラフィックス社製）等が挙げられる。

[0057] MAUシリーズは、アミノ基やカルボキシル基等の極性基を導入でき、各種バインダーとの相溶性や接着性を向上することができる。反応性基を有することで、硬化後も柔軟な塗膜形成が可能である。

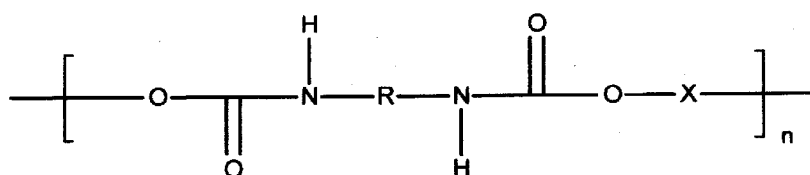
ASPUシリーズは、溶剤系であり、耐候性、摩耗性、屈曲性向上とともに、反応性基を有することで柔軟かつ強靱な膜を作製することができる。

ハイドランシリーズは、水系であり、種々の溶剤に溶解させて、ASPUシリーズと同等の性能を有することができる。

アクリットシリーズは、反応性基を有していないウレタンエマルジョンである。水系塗料に使用することができる。

[0058] ウレタン樹脂は、通常、下記式で表される構造を有する。

[化5]



式中、R及びXは、それぞれウレタン樹脂を合成する際のモノマーに由来する、置換もしくは無置換の2価の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の2価の脂肪族炭化水素基、又は1以上の置換もしくは無置換の2価の芳香

族炭化水素基と1以上の置換もしくは無置換の2価の脂肪族炭化水素基とを任意の順で結合した2価の基である。

2価の芳香族炭化水素基としては、環形成炭素数6～50の芳香族炭化水素基等が挙げられる。具体的には、フェニレン基、ナフチレン基等が挙げられる。

2価の脂肪族炭化水素基としては、炭素数6～50の直鎖状脂肪族炭化水素基、炭素数6～50の分岐状脂肪族炭化水素基等が挙げられる。具体的には、メチレン基、エチレン基、プロピレン基等が挙げられる。

1以上の2価の芳香族炭化水素基と1以上の2価の脂肪族炭化水素基とを任意の順で結合した2価の基としては、フェニレン基とメチレン基が結合した基、ナフチレン基とエチレン基が結合した基等が挙げられる。

置換基を有する場合の置換基としては、ヒドロキシル基、カルボキシル基、ニトロ基、シアノ基、アミノ基等が挙げられる。

[0059] ウレタン樹脂は、1種を単独で用いても2種以上を併用してもよい。2種以上のウレタン樹脂を用いることが好ましい。

2種以上のウレタン樹脂を用いることにより、加工性に富んだ塗膜を作製することができる。

[0060] 具体的には、ウレタン樹脂は、MAUシリーズ、ASPUシリーズ、ハイドランシリーズ、ユーコートシリーズ、アクリットシリーズ及びPTG-R SNからなる群から選ばれる2種を用いることが好ましい。

[0061] [エポキシ樹脂]

エポキシ樹脂は、架橋性化合物であり、樹脂内にあるエポキシ基により架橋反応させ、硬化させることができる。

また、所定量のエポキシ樹脂は、優れた成形加工性及びめっき析出性を、無電解めっき下地膜形成用組成物に付与する。

[0062] エポキシ樹脂はフェノール型エポキシ樹脂やフェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、ビスフェノール型エポキシ樹脂、及びナフタレン型エポキシ

樹脂等が挙げられる。中でも、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、ビスフェノール型エポキシ樹脂及びナフタレン型エポキシ樹脂が好ましい。

[0063] ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂として、例えば、D I C社製のHP 4 7 1 0やHP 7 2 0 0 H H、HP 7 2 0 0 H、HP 7 2 0 0等が挙げられる。また、ナフタレン型エポキシ樹脂として、例えば、D I C社製のHP 4 7 1 0等が挙げられる。

[0064] 前記エポキシ樹脂のガラス転移温度は、6 0℃～1 1 0℃であることが好ましく、7 0℃～1 0 5℃であることがより好ましく、7 5℃～1 0 0℃であることがさらに好ましい。

エポキシ樹脂を含有する無電解めっき下地膜形成用組成物を用いて下地膜を形成する場合において、エポキシ樹脂のガラス転移温度が上記範囲であることにより、下地膜の耐熱性及び耐熱衝撃性を向上させることができる。

[0065] つまり、上記ガラス転移温度を有するエポキシ樹脂をポリアニリン複合体等の導電性ポリマーと混合した組成物を基材に塗布して下地膜を形成することで、成形加工性を損なわずに下地膜は基板に追従し、無電解めっき後の耐熱試験及び熱衝撃試験において、基材フィルム及びめっき被膜に対して優れた密着性を示す。

これは、ポリアニリン複合体等の導電性ポリマーに上記ガラス転移温度を有するエポキシ樹脂を添加することで、柔軟かつ塗膜強度および密着強度が強くなるため、印刷、成形及びめっき後の耐熱試験及び熱衝撃試験への耐性が向上すると考えられる。

[0066] 組成物中の導電性ポリマー、ウレタン樹脂及びエポキシ樹脂の合計に対するエポキシ樹脂の割合は、0. 2重量(w t) %～3 0重量%が好ましく、より好ましくは0. 5重量%～1 5重量%、さらに好ましくは0. 7重量%～1 0重量%である。

エポキシ樹脂の割合が3 0重量%を超えると、成形加工時に塗膜の断裂が多く観測されるようになる。

[0067] [ポリビニルアセタール樹脂]

本発明の組成物は、さらにポリビニルアセタール樹脂を含んでもよい。

ポリビニルアセタール樹脂としては、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール等が挙げられる。中でも、ポリビニルブチラールが好ましい。

ポリビニルアセタール樹脂を用いることにより、様々な基材への密着が期待できる。

[0068] ポリビニルアセタール樹脂の含有量は、組成物中の導電性ポリマー、ウレタン樹脂及びエポキシ樹脂の合計 100 重量部に対し、0.1 重量部～10 重量部が好ましく、より好ましくは 0.3 重量部～3 重量部、さらに好ましくは 0.5 重量部～1.5 重量部である。

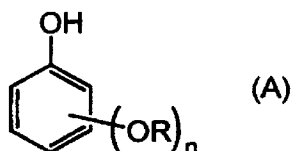
[0069] [フェノール性化合物]

本発明の組成物は、導電性ポリマーとしてポリアニリン複合体を含む場合、さらに電気伝導率の改善効果を有するフェノール性化合物をポリアニリン複合体の一部として含んでもよい。

フェノール性化合物は、フェノール性水酸基を有する化合物であれば特に限定されない。フェノール性水酸基を有する化合物とは、フェノール性水酸基を 1 つ有する化合物、フェノール性水酸基を複数有する化合物、及びフェノール性水酸基を 1 つ又は複数有する繰り返し単位から構成されるポリマー化合物である。

[0070] フェノール性水酸基を 1 つ有する化合物は、好ましくは下記式 (A)、(B) 及び (C) で表わされる化合物である。

[化6]



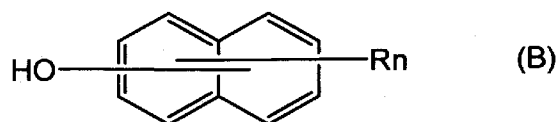
(式中、n は 1～5 の整数であり、好ましくは 1～3 であり、より好ましくは 1 である。)

R は、炭素数 1～20 のアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキルアリール基又はアリールアルキル基である。)

[0071] 式（A）で表されるフェノール性化合物において、 $-OR$ の置換位置はフェノール性水酸基に対し、メタ位、又はパラ位であることが好ましい。 $-OR$ の置換位置をメタ位又はパラ位とすることにより、フェノール性水酸基の立体障害が低減され、ポリアニリン複合体の導電性をより高めることができる。

[0072] 式（A）で表わされるフェノール性化合物の具体例としては、メトキシフェノール（例えば4-メトキシフェノール）、エトキシフェノール、プロポキシフェノール、イソプロポキシフェノール、ブチルオキシフェノール、イソブチルオキシフェノール、ターシャルブチルオキシフェノールが挙げられる。

[0073] [化7]

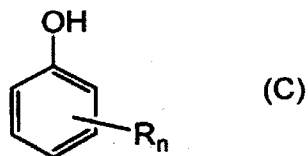


（式中、 n は0～7の整数であり、好ましくは0～3であり、より好ましくは1である。

R は、それぞれ炭素数1～20のアルキル基、アルケニル基、アルキルチオ基、炭素数3～10のシクロアルキル基、炭素数6～20のアリール基、アルキルアリール基又はアリールアルキル基である。）

式（B）で表わされるフェノール性化合物の具体例としては、ヒドロキシナフタレンが挙げられる。

[0074] [化8]



（式中、 n は1～5の整数であり、好ましくは1～3であり、より好ましくは1である。

R は、それぞれ炭素数1～20のアルキル基、アルケニル基、アルキルチオ基、炭素数3～10のシクロアルキル基、炭素数6～20のアリール基、

アルキルアリール基又はアリールアルキル基である。)

式 (C) で表わされる化合物の具体例としては、*o*-, *m*-もしくは *p*-クレゾール、*o*-, *m*-もしくは *p*-エチルフェノール、*o*-, *m*-もしくは *p*-プロピルフェノール (例えば 4-イソプロピルフェノール)、*o*-, *m*-もしくは *p*-ブチルフェノール、*o*-, *m*-もしくは *p*-ペンチルフェノール (例えば、4-*tert*-ペンチルフェノール) が挙げられる。

[0075] 式 (A)、(B) 及び (C) の R について、炭素数 1~20 のアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ターシャルブチル等が挙げられる。

アルケニル基としては、上述したアルキル基の分子内に不飽和結合を有する基が挙げられる。

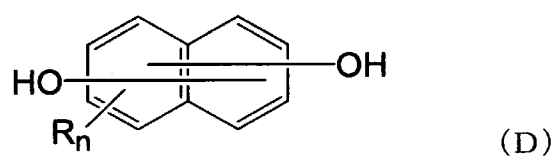
シクロアルキル基としては、シクロペンタン、シクロヘキサン等が挙げられる。

アリール基としては、フェニル、ナフチル等が挙げられる。

アルキルアリール基、及びアリールアルキル基としては、上述したアルキル基とアリール基を組み合わせ得られる基等が挙げられる。

[0076] 上記フェノール性水酸基を 1 つ有する化合物の例を示したが、置換フェノール類の具体例としてはフェノール、*o*-, *m*-もしくは *p*-クロロフェノール、サリチル酸、ヒドロキシ安息香酸が挙げられる。フェノール性水酸基を複数有する化合物の具体例としてはカテコール、レゾルシノール、下記式 (D) で表される化合物が挙げられる。

[化9]



(式中、R は炭化水素基、ヘテロ原子含有炭化水素基、ハロゲン原子、カルボン酸基、アミノ基、SH 基、スルホン酸基、又は水酸基であり、複数の R はそれぞれ互いに同一であっても異なってもよい。n は 0~6 の整数で

ある。

n が 2 以上の整数である場合、複数の R はナフタレン環の置換位置のそれぞれに独立に置換する。)

[0077] 式 (D) で表わされるフェノール性化合物は、互いに隣接しない 2 以上の水酸基を有することが好ましい。

また、式 (D) で表されるフェノール性化合物の具体例としては、1, 6-ナフタレンジオール、2, 6-ナフタレンジオール、2, 7-ナフタレンジオールが挙げられる。

[0078] フェノール性水酸基を 1 つ又は複数有する繰り返し単位から構成されるポリマー化合物の具体例としては、フェノール樹脂、ポリフェノール、ポリ (ヒドロキシスチレン) が挙げられる。

[0079] 本発明の組成物が導電性ポリマーとしてポリアニリン複合体を含む場合、フェノール性化合物の含有量は、好ましくはポリアニリン複合体 1 g に対してフェノール性化合物のモル濃度が 0.01 [mol/g] 以上 100 [mol/g] 以下、より好ましくは 0.05 [mol/g] 以上 1 [mol/g] 以下である。

[0080] [耐熱安定化剤]

本発明の組成物は、導電性ポリマーとしてポリアニリン複合体を含む場合、さらに耐熱安定化剤を含んでいてもよい。

耐熱安定化剤とは、酸性物質又は酸性物質の塩であり、酸性物質は有機酸 (有機化合物の酸)、無機酸 (無機化合物の酸) のいずれでもよい。また、導電性ポリマー層は、複数の耐熱安定化剤を含んでいてもよい。

[0081] 耐熱安定化剤として酸性物質のみを含む場合は、当該酸性物質は、好ましくはポリアニリン複合体のプロトン供与体と異なる化合物であり、耐熱安定化剤として酸性物質の塩のみを含む場合には、当該酸性物質の塩は、好ましくはポリアニリン複合体のプロトン供与体と異なる化合物である。

また、耐熱安定化剤として酸性物質及び酸性物質の塩の両方を含む場合は、好ましくは当該酸性物質及び酸性物質の塩のうち、少なくとも 1 つはプロ

トン供与体と異なる化合物である。

[0082] 耐熱安定化剤として酸性物質のみを含む場合には、当該酸性物質はフェノール性化合物とは異なることが好ましく、耐熱安定化剤として酸性物質の塩のみを含む場合には、当該酸性物質の塩は、フェノール性化合物とは異なることが好ましい。

また、耐熱安定化剤として酸性物質及び酸性物質の塩の両方を含む場合には、当該酸性物質及び酸性物質の塩のうち少なくとも1つは、フェノール性化合物と異なることが好ましい。

[0083] 耐熱安定化剤である酸性物質は、好ましくは有機酸であり、より好ましくはスルホン酸基、カルボキシ基、リン酸基、又はホスホン酸基を1以上有する有機酸であり、さらに好ましくは、スルホン酸基を1以上有する有機酸である。

[0084] 上記スルホン酸基を1以上有する有機酸は、好ましくはスルホン酸基を1以上有する、環状、鎖状もしくは分岐のアルキルスルホン酸、置換もしくは無置換の芳香族スルホン酸、又はポリスルホン酸である。

上記アルキルスルホン酸としては、例えば、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、ジ2-エチルヘキシルスルホコハク酸が挙げられる。ここでのアルキル基は、好ましくは炭素数が1～18の直鎖又は分岐のアルキル基である。

[0085] 上記芳香族スルホン酸としては、例えば、ベンゼン環を有するスルホン酸、ナフタレン骨格を有するスルホン酸、アントラセン骨格を有するスルホン酸、置換又は無置換のベンゼンスルホン酸、置換又は無置換のナフタレンスルホン酸及び置換又は無置換のアントラセンスルホン酸が挙げられ、好ましくはナフタレンスルホン酸である。具体例としては、ナフタレンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、アントラキノンスルホン酸が挙げられる。

置換基としては、例えば、アルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アシル基からなる群から選択される置換基であり、1以上置換していてもよい。

上記ポリスルホン酸は、高分子鎖の主鎖又は側鎖に複数のスルホン酸基が置換したスルホン酸である。例えば、ポリスチレンスルホン酸が挙げられる。

[0086] 上記カルボキシ基を1以上有する有機酸は、好ましくはカルボキシ基を1以上有する、環状、鎖状もしくは分岐のアルキルカルボン酸、置換もしくは無置換の芳香族カルボン酸、又はポリカルボン酸である。

上記アルキルカルボン酸としては、例えばウンデシレン酸、シクロヘキサンカルボン酸、2-エチルヘキサン酸が挙げられる。ここでアルキル基は好ましくは炭素数が1～18の直鎖又は分岐のアルキル基である。

上記置換もしくは無置換の芳香族カルボン酸としては、例えば、置換又は無置換のベンゼンカルボン酸及びナフタレンカルボン酸が挙げられる。ここで置換基は、例えば、スルホン酸基、アルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、アシル基からなる群から選択される置換基であり、1以上置換していてもよい。具体例としては、サリチル酸、安息香酸、ナフトエ酸、トリメシン酸が挙げられる。

[0087] 上記リン酸基又はホスホン酸基を1以上有する有機酸は、好ましくはリン酸基又はホスホン酸基を1以上有する環状、鎖状もしくは分岐のアルキルリン酸もしくはアルキルホスホン酸；置換もしくは無置換の芳香族リン酸もしくは芳香族ホスホン酸；ポリリン酸もしくはポリホスホン酸である。

上記アルキルリン酸又はアルキルホスホン酸としては、例えば、ドデシルリン酸、リン酸水素ビス（2-エチルヘキシル）が挙げられる。ここでアルキル基は好ましくは炭素数が1～18の直鎖又は分岐のアルキル基である。

上記芳香族リン酸及び芳香族ホスホン酸としては、置換又は無置換のベンゼンスルホン酸又はホスホン酸、及びナフタレンスルホン酸又はホスホン酸等が挙げられる。置換基としては、例えば、アルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アシル基からなる群から選択される置換基であり、1以上置換していてもよい。例えば、フェニルホスホン酸が挙げられる。

[0088] 酸性物質の塩としては、上記酸性物質の塩が挙げられる。

本発明の組成物は、耐熱安定化剤である酸性物質及び／又は酸性物質の塩を2つ以上含んでもよい。具体的には、本発明の組成物は、異なる複数の酸性物質及び／又は異なる複数の酸性物質の塩を含んでいてもよい。

[0089] ポリアニリン複合体のプロトン供与体がスルホン酸であり、耐熱安定化剤として酸性物質のみを含む場合には、当該酸性物質がプロトン供与体と同一又は異なるスルホン酸であることが好ましい。また、耐熱安定化剤として酸性物質の塩のみを含む場合には、その酸性物質の塩が、ポリアニリン複合体のプロトン供与体と同一又は異なるスルホン酸の塩であることが好ましい。

耐熱安定化剤として酸性物質及び前記酸性物質の塩を含む場合には、酸性物質及び酸性物質の塩のうち少なくとも1つがプロトン供与体と同一又は異なるスルホン酸又はスルホン酸の塩であることが好ましい。

[0090] 耐熱安定化剤の含有量は、好ましくはポリアニリン複合体100重量部に対して1～1000重量部であり、より好ましくは10～100重量部である。

[0091] [溶剤]

本発明の無電解めっき下地膜形成用組成物の溶剤は、特に限定されないが、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、ジアセトンアルコール、3-メトキシ-1-ブタノール、3-メトキシ-3-メチル-1-ブタノール、エチルカルビトール、ブチルカルビトール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ソルベントナフサ、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、及びγ-ブチロラクトン等が用いられる。

前記溶剤の含有量は、組成物中の導電性ポリマー、ウレタン樹脂及びエポキシ樹脂の合計100重量部に対し、25重量部～4900重量部が好ましく、より好ましくは100重量部～900重量部、さらに好ましくは233重量部～400重量部である。

[0092] [他の成分]

本発明の組成物は、さらに他の樹脂、無機材料、硬化剤、可塑剤、有機導電材料等の添加剤を含んでもよい。

他の樹脂としては、例えば、バインダー基材、可塑剤、マトリックス基材等が挙げられる。

[0093] 他の樹脂の具体例としては、例えば、ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィン、塩素化ポリオレフィン、ポリスチレン、ポリエステル、ポリアミド、ポリアセタール、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリエチレングリコール、ポリエチレンオキサイド、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、ポリビニルアルコールが挙げられる。

[0094] また上記樹脂の代わりに、また樹脂と共に、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、フェノール樹脂等の熱硬化性樹脂、もしくはこれら熱硬化性樹脂を形成し得る前駆体を含んでもよい。

[0095] 無機材料は、例えば、強度、表面硬度、寸法安定性その他の機械的物性の向上、あるいは導電性等の電気特性を向上する目的で添加される。

無機材料の具体例としては、例えば、シリカ（二酸化ケイ素）、チタニア（二酸化チタン）、アルミナ（酸化アルミニウム）、Sn含有 In_2O_3 （ITO）、Zn含有 In_2O_3 、 In_2O_3 の共置換化合物（4価元素及び2価元素が3価のInに置換した酸化物）、Sb含有 SnO_2 （ATO）、ZnO、Al含有ZnO（AZO）、Ga含有ZnO（GZO）等が挙げられる。

[0096] 硬化剤は、例えば、強度、表面硬度、寸法安定性その他の機械的物性の向上等の目的で添加される。硬化剤の具体例としては、例えば、フェノール樹脂等の熱硬化剤、アクリレート系モノマーと光重合性開始剤による光硬化剤が挙げられる。

[0097] 可塑剤は、例えば、引張強度や曲げ強度等の機械的特性の向上等の目的で添加される。

可塑剤の具体例としては、例えば、フタル酸エステル類やリン酸エステル類が挙げられる。有機導電材料としては、カーボンブラック、カーボンナノ

チューブのような炭素材料、あるいは、本発明で得られるポリアニリン以外の、導電性ポリマー等が挙げられる。

[0098] [無電解めっき下地膜]

本発明の無電解めっき下地膜（層）は、上記の組成物から得られる。本発明の無電解めっき下地膜の形成方法は後述する通りである。

無電解めっき下地膜の乾燥膜厚は $0.1\ \mu\text{m}$ 以上が好ましく、より好ましくは $0.2\ \mu\text{m}$ 以上である。膜厚が $0.1\ \mu\text{m}$ 未満であると、基材とめっき膜の密着力が保持できないため、剥離しやすくなってしまう。また、Pd金属が担持されない領域が多くなる恐れがあり、無電解めっきされない領域が多くなる恐れがある。

乾燥膜厚の上限は特にないが、例えば $100\ \mu\text{m}$ 以下、 $20\ \mu\text{m}$ 以下、 $10\ \mu\text{m}$ 以下である。

[0099] [無電解めっき下地膜の製造方法]

本発明の無電解めっき下地膜の製造方法は、本発明の無電解めっき下地膜形成用組成物を用いる。本製造方法は、本発明の組成物を用いていれば特に限定されず、例えば、基材の上に本発明の組成物をバーコート法により塗工し、乾燥する塗工方法が挙げられる。

[0100] [めっき積層体]

本発明のめっき積層体は、金属を含む無電解めっき層と、導電性ポリマー、ウレタン樹脂及びエポキシ樹脂を含む無電解めっき下地層（膜）と、基板層とを含み、無電解めっき層の一方の面と、無電解めっき下地層の一方の面が接している。

[0101] 図1は、本発明のめっき積層体の一実施形態の層構成を示す概略図である。

めっき積層体1は、基板10上に、無電解めっき下地層20及び無電解めっき層30をこの順に積層して含む。

本発明のめっき積層体は、後述する本発明のめっき積層体の製造方法により製造できる。

[0102] [基板]

基材は特に限定されず、金属、無機素材（セラミックス、ガラス等）、又は樹脂であってもよい。また、金属を樹脂で完全に覆った基材や、無機系素材と樹脂との複合材（例えば、FRP、ガラスエポキシ複合材）等であってもよい。樹脂の種類としては、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、ナイロン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエステル樹脂、スチレン樹脂、フェノール樹脂、PPS（ポリフェニレンサルファイド）樹脂等が挙げられる。

基材の具体例として、例えば易接着処理PET（東洋紡製A4300）が挙げられる。

[0103] [無電解めっき層]

無電解めっき層の金属種としては、銅、ニッケル、コバルト、パラジウム、銀、金、白金及びスズ等が挙げられる。また、これらの他にリン、ホウ素、鉄等の元素が含有されていてもよい。また、形成方法は後述する通りである。

[0104] [無電解めっき積層体の製造方法]

本発明の無電解めっき積層体の製造方法は、基板層上に、本発明の無電解めっき下地膜形成用組成物を用いて無電解めっき下地膜を形成する工程、及び無電解めっき下地膜上に、金属を含む無電解めっき層を形成する工程を含む。

[0105] 無電解めっき下地膜の形成は、上述した無電解めっき下地膜の製造方法により行うことができる。

下地膜を形成した後、無電解めっき層を形成する前に成形工程及び脱脂工程を行うことが好ましい。

[0106] 成形工程は、無電解めっき下地層を形成した基板を、加熱し、型を用いて真空成形することで、基板を任意の型にすることができる。

成形工程の加熱温度は、特に限定されないが、通常50℃～300℃である。

成形工程で使用する型は、特に限定されないが、例えば、円状、楕円状など

がある。

真空成形における真空度は、 $0.1\text{ MPa} \sim 0.9\text{ MPa}$ であることが好ましい。

[0107] 脱脂工程は、界面活性剤やアルコール等の溶剤で無電解めっき下地膜表面を脱脂洗浄して濡れ性を改善する。

界面活性剤は、アニオン性、カチオン性又は非イオン性のものを適宜使用でき、カチオン性界面活性剤が好ましい。カチオン性界面活性剤を用いる場合は、例えばイオン交換水等で $1 \sim 3\%$ に希釈して用いる。

[0108] 上記無電解めっき下地膜を形成後、好ましくは脱脂工程後、通常、下地膜上に無電解めっきの触媒作用を担うPd金属（触媒金属）を担持させるために、Pd化合物溶液を接触させる。

Pd化合物溶液を接触させると、ポリアニリン複合体等の導電性ポリマーはPdイオンを吸着し、その還元作用により、PdイオンがPd金属に還元される。尚、還元されたPd、即ち金属状態のPdでなければ、無電解めっきにおける触媒作用を発現しない。

上記単位面積当たりのPd付着量（Pdイオン及びPd金属を含む）は $1.7\text{ }\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以上であることが好ましく、 $2.5\text{ }\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以上であることがさらに好ましい。

[0109] Pd化合物としては、塩化パラジウムが好ましい。溶媒としては、塩酸が一般に用いられる。しかしながら、Pdがイオン状態で水溶液中に存在していればよく、塩酸水溶液に限定されない。Pd化合物溶液としては、例えば、 0.02% 塩化パラジウム- 0.01% 塩酸水溶液（pH 3）が挙げられる。

[0110] Pd化合物溶液との接触温度は、通常 $20 \sim 50^\circ\text{C}$ 、好ましくは $30 \sim 40^\circ\text{C}$ であり、接触時間は、通常 $0.1 \sim 10$ 分、好ましくは $1 \sim 5$ 分である。

[0111] 次に、金属を含む層（めっき層）を下地層上に形成するために、上記で得られたフィルムを無電解めっき液に接触させる。下地層と無電解めっき液が

接触すると、担持させたPd金属が触媒として働き、ポリアニリン層上にめっき層が形成される。

[0112] 無電解めっき液に含まれる金属種としては、銅、ニッケル、コバルト、パラジウム、銀、金、白金及びスズ等が挙げられる。また、これらの他にリン、ホウ素、鉄等の元素が含有されていてもよい。

[0113] 無電解めっき液との接触温度は、めっき浴種類や厚み等で異なるが、例えば低温浴であれば20～50℃程度、高温では50～90℃である。

また、無電解めっき液との接触時間もめっき浴種類や厚み等で異なるが、例えば1～30分、5～15分である。無電解めっきのみでもよく、または無電解めっきで金属薄膜を設けた後で電解めっきによりさらに同種、または異なる金属膜を設けることも可能である。

[0114] 本発明のめっき積層体は高い耐熱性及び耐熱衝撃性を有するので、電子回路、コネクタ、コイルに好適使用できる。

実施例

[0115] 製造例 1

[ポリアニリン複合体の製造]

エーロゾルOT（ジー２－エチルヘキシルスルホコハク酸ナトリウム）（AOT）37.8g及びポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル構造を有する非イオン乳化剤であるソルボンT-20（東邦化学工業株式会社製）1.47gをトルエン600mLに溶解した溶液を、窒素気流下においた6Lのセパラブルフラスコに入れ、さらにこの溶液に、22.2gのアニリンを加えた。その後、1Mリン酸1800mLを溶液に添加し、トルエンと水の2つの液相を有する溶液の温度を5℃に冷却した。

[0116] 溶液内温が5℃に到達した時点で、毎分390回転で攪拌を行った。65.7gの過硫酸アンモニウムを1Mリン酸600mLに溶解した溶液を、滴下ロートを用いて2時間かけて滴下した。滴下開始から18時間、溶液内温を5℃に保ったまま反応を実施した。その後、反応温度を40℃まで上昇させ、1時間反応を継続した。その後、静置し、トルエン相を分離した。得ら

れたトルエン相にトルエンを1500ml添加し、1Mリン酸500mL1回、イオン交換水500mLで3回洗浄し、トルエン相を静置分離し、濃度調整のための濃縮を行い、ポリアニリン複合体トルエン溶液900gを得た。このポリアニリン複合体トルエン溶液のポリアニリン複合体濃度は5.7重量%であった。

[0117] 製造例2

製造例1で得たポリアニリン複合体トルエン溶液を、60℃の湯浴で減圧乾燥し、乾固しポリアニリン複合体（粉末）を51.3g得た。

[0118] 実施例1

[めっき下地膜形成工程]

製造例2で得たポリアニリン複合体（粉末）5.2g、ウレタン樹脂であるMAU1008（大日精化工業株式会社製、固形分濃度30%、溶剤： γ -ブチロラクトン）11.1g、ウレタン樹脂であるASPU360（DIC株式会社製、固形分濃度30%、溶剤：3-メトキシ-3-メチル-1-ブタノール）2.0g、エポキシ樹脂であるHP7200HH（DIC株式会社製、ガラス転移温度：93℃）0.1g、3-メトキシ-3-メチル-1-ブタノール（MMB）8.9g、ソルベントナフサ2.5g、ブチルカルビトール1.3gを混合、攪拌し、均一なめっき下地形成用組成物を作成した。めっき下地形成用組成物の組成を表1に示す。表1では、各成分の配合量を（g）で表す。また、表1中の括弧内の数字は、ポリアニリン複合体（粉末）、架橋性ウレタン樹脂及びポリイソシアネートの合計に対する配合量を表し、ポリアニリン複合体（粉末）、架橋性ウレタン樹脂及びポリイソシアネートにおいては重量%で表され、MMB、ブチルカルビトール、ソルベントナフサ、及び後述のKS-10においては重量部で表される。

得られた塗液を、スクリーン印刷機を用いてポリカーボネートフィルムであるカーボグラスC110C（旭硝子株式会社製）上に印刷し、120℃60分乾燥してめっき下地膜を形成した。めっき下地膜の厚みは10 μ mであった。

[0119] [ガラス転移温度の測定]

めっき下地形成用組成物の調製に使用したエポキシ樹脂のガラス転移温度の測定は株式会社日立ハイテクサイエンス製のEXTAR DSC7020を用いて行った。サンプル試料0.2gをアルミ皿で密閉後、加熱し、吸熱ピークを確認したポイントをガラス転移温度とした。

[0120] [成形加工性の評価]

ドロウダウン式の真空成形機を用いて、印刷したポリカーボネートフィルムが160℃程度になるまで加熱し、直径5cmの円状の型を用いて、0.5MPaで真空成形を行った。

成形加工性は成形された曲面部の印刷塗膜の断裂有無を確認し、きれいに延伸されている場合には「○」、断裂がある場合には「×」と判定した。結果を表2に示す。

[0121] [脱脂工程]

めっき下地膜を設けた基材全体を、3%ダイアノールCDE（ヤシ油脂肪酸ジエタノールアミド；非イオン界面活性剤、第一工業製薬株式会社製）水溶液中へ室温で5分間浸漬して、脱脂処理を行った。

さらに、亜硫酸水素ナトリウム10gをイオン交換水90gに溶解し、10重量%亜硫酸水素ナトリウム水溶液を調製した。めっき下地膜を設けた基材全体を、この10重量%亜硫酸水素ナトリウム水溶液中へ60℃で5分間浸漬して、脱脂処理を行った。

[0122] [Pd金属担持工程]

脱脂処理後のめっき下地膜を設けた基材全体を、触媒化処理剤アクチベーター（パラジウム水溶液、奥野製薬工業株式会社製）の20倍希釈液中に30℃5分間浸漬し、金属Pd担持処理を行った。

[0123] [めっき層形成工程]

Pd担持処理後のめっき下地膜を設けた基材について、無電解銅めっき液TSP810（奥野製薬工業株式会社製）を用いて60℃60分間めっき処理を行い、めっき積層体を製造した。

めっき析出性は、平坦部及び曲面部に分け、かつ、めっきが全面に析出した場合には「○」、未析出部分がある場合には「×」と判定した。結果を表2に示す。表2中の*は、ポリアニリン複合体（粉末）、架橋性ウレタン樹脂及びエポキシ樹脂の合計に対する配合量（重量（w t）％）であることを示す。

[0124] [めっき密着性試験]

めっき被膜について、J I S 5 6 0 0 - 5 - 6 に準じて、カッターで2 m m 間隔の格子状の傷を付け、セロテープ（ニチバン株式会社製）を貼り、9 0 ° の角度で剥がし、クロスカット試験を行った。密着性については、剥離が観察されなかった場合には「○」、剥離が観察された場合には「×」と判定した。結果を表2に示す。尚、「—」は、平坦部において、全面にめっきが析出なかったため、測定できなかったことを意味する。

[0125] [耐熱試験]

めっき積層体を循環式オーブンに8 0 ° C 2 4 0 時間投入した後、前記クロスカット試験を実施した。

密着性については、2 4 0 時間後のめっき積層体においても、クロスカット試験で剥離が観察されなかった場合には「○」、2 4 時間後のめっき積層体に、クロスカット試験で剥離が観察された場合には「×」、1 2 0 時間後のめっき積層体では剥離しなかったが、2 4 0 時間後のめっき積層体は、クロスカット試験で剥離した場合は「△」と判定した。結果を表2に示す。

[0126] [熱衝撃試験]

めっき積層体を熱衝撃試験機に- 5 5 ° C ~ 1 1 0 ° C 各1 5 分2 5 6 サイクル投入した後、前記クロスカット試験を実施した。

密着性については2 5 6 サイクル後のめっき積層体においても、クロスカット試験で剥離が観察されなかった場合には「○」、4 8 サイクル後のめっき積層体に、クロスカット試験で剥離が観察された場合には「×」、1 4 4 サイクル後のめっき積層体では剥離しなかったが、2 5 6 サイクル後のめっき積層体は、クロスカット試験で剥離した場合は「△」と判定した。結果を

表 2 に示す。

[0127] 実施例 2

表 1 に示すように、HP7200HH を 0.5 g 用いた以外、実施例 1 と同様に、めっき下地形成用組成物を調製及びめっき積層体を製造し、評価を行った。結果を表 2 に示す。

[0128] 実施例 3

表 1 に示すように、HP7200HH に代えて、エポキシ樹脂である HP4710（DIC 株式会社製、ガラス転移温度：95℃）を 0.1 g 用いた以外、実施例 1 と同様に、めっき下地形成用組成物を調製及びめっき積層体を製造し、評価を行った。結果を表 2 に示す。

[0129] 実施例 4

表 1 に示すように、HP7200HH に代えて、HP4710 を 0.5 g 用いた以外、実施例 1 と同様に、めっき下地形成用組成物を調製及びめっき積層体を製造し、評価を行った。結果を表 2 に示す。

[0130] 実施例 5

表 1 に示すように、HP7200HH に代えて、HP4710 を 0.1 g 用い、さらに、ポリビニルアセタール樹脂であるエスレック KS-10（積水化学工業株式会社製、ポリビニルブチラール（PVB）樹脂）を 0.1 g 用いた以外、実施例 1 と同様に、めっき下地形成用組成物を調製及びめっき積層体を製造し、評価を行った。結果を表 2 に示す。

[0131] 実施例 6

表 1 に示すように、HP7200HH に代えて、HP4710 を 0.5 g 用い、さらに、ポリビニルアセタール樹脂であるエスレック KS-10 を 0.1 g 用いた以外、実施例 1 と同様に、めっき下地形成用組成物を調製及びめっき積層体を製造し、評価を行った。結果を表 2 に示す。

[0132] 比較例 1

表 1 に示すように、HP7200HH を 4 g 用いた以外、実施例 1 と同様に、めっき下地形成用組成物を調製及びめっき積層体を製造し、評価を

行った。結果を表 2 に示す。

[0133] 比較例 2

表 1 に示すように、HP 7 2 0 0 HH を 7 g 用いた以外、実施例 1 と同様に、めっき下地形成用組成物を調製し、評価を行った。結果を表 2 に示す。

[0134] 比較例 3

表 1 に示すように、HP 7 2 0 0 HH に代えて、HP 4 7 1 0 を 4 g 用いた以外、実施例 1 と同様に、めっき下地形成用組成物を調製及びめっき積層体を製造し、評価を行った。結果を表 2 に示す。

[0135] 比較例 4

表 1 に示すように、HP 7 2 0 0 HH に代えて、HP 4 7 1 0 を 7 g 用いた以外、実施例 1 と同様に、めっき下地形成用組成物を調製し、評価を行った。結果を表 2 に示す。

[0136] 実施例 7

表 1 に示すように、HP 7 2 0 0 HH に代えて、エポキシ樹脂である HP 7 2 0 0 (D I C 株式会社製、ガラス転移温度：6 1℃) を 0. 1 g 用いた以外、実施例 1 と同様に、めっき下地形成用組成物を調製及びめっき積層体を製造し、評価を行った。結果を表 2 に示す。

[0137] 実施例 8

表 1 に示すように、HP 7 2 0 0 HH に代えて、HP 7 2 0 0 を 0. 5 g 用いた以外、実施例 1 と同様に、めっき下地形成用組成物を調製及びめっき積層体を製造し、評価を行った。結果を表 2 に示す。

[0138]

[表1]

	ポリアニリン 複合体(粉末)	ウレタン樹脂		エポキシ樹脂			PVB	溶剤		
		MAU1008	ASPU360	HP7200HH	HP4710	HP7200		MMB	ソルベントナフサ	ブチルカルビトール
実施例1	5.2 (56.3)	11.1 (36.1)	2.0 (6.5)	0.1 (1.1)	-	-	-	8.9 (96.4)	2.5 (27.1)	1.3 (14.1)
実施例2	5.2 (54.0)	11.1 (34.6)	2.0 (6.2)	0.5 (5.2)	-	-	-	8.9 (92.4)	2.5 (26.0)	1.3 (13.5)
実施例3	5.2 (56.3)	11.1 (36.1)	2.0 (6.5)	-	0.1 (1.1)	-	-	8.9 (96.4)	2.5 (27.1)	1.3 (14.1)
実施例4	5.2 (54.0)	11.1 (34.6)	2.0 (6.2)	-	0.5 (5.2)	-	-	8.9 (92.4)	2.5 (26.0)	1.3 (13.5)
実施例5	5.2 (56.3)	11.1 (36.1)	2.0 (6.5)	-	0.1 (1.1)	-	0.1 (1.1)	8.9 (96.4)	2.5 (27.1)	1.3 (14.1)
実施例6	5.2 (54.0)	11.1 (34.6)	2.0 (6.2)	-	0.5 (5.2)	-	0.1 (1.0)	8.9 (92.4)	2.5 (26.0)	1.3 (13.5)
実施例7	5.2 (56.3)	11.1 (36.1)	2.0 (6.5)	-	-	0.1 (1.1)	-	8.9 (96.4)	2.5 (27.1)	1.3 (14.1)
実施例8	5.2 (54.0)	11.1 (34.6)	2.0 (6.2)	-	-	0.5 (5.2)	-	8.9 (92.4)	2.5 (26.0)	1.3 (13.5)
比較例1	5.2 (39.6)	11.1 (25.4)	2.0 (4.6)	4 (30.5)	-	-	-	8.9 (67.8)	2.5 (19.0)	1.3 (9.9)
比較例2	5.2 (32.2)	11.1 (20.6)	2.0 (3.7)	7 (43.4)	-	-	-	8.9 (55.2)	2.5 (15.5)	1.3 (8.1)
比較例3	5.2 (39.6)	11.1 (25.4)	2.0 (4.6)	-	4 (30.5)	-	-	8.9 (67.8)	2.5 (19.0)	1.3 (9.9)
比較例4	5.2 (32.2)	11.1 (20.6)	2.0 (3.7)	-	7 (43.4)	-	-	8.9 (55.2)	2.5 (15.5)	1.3 (8.1)

[0139] [表2]

	成形加工性	耐熱、熱衝撃試験前			耐熱試験後 めつき密着性	熱衝撃試験後 めつき密着性	エポキシ樹脂とその配合量 *
		めつき析出性		めつき密着性			
		平坦部	曲面部				
実施例1	○	○	○	○	○	HP7200HH 1%	
実施例2	○	○	○	○	○	HP7200HH 5.2%	
実施例3	○	○	○	○	○	HP4710 1%	
実施例4	○	○	○	○	○	HP4710 5.2%	
実施例5	○	○	○	○	○	HP4710 1%、加えて、PVB樹脂配合	
実施例6	○	○	○	○	○	HP4710 5.2%、加えて、PVB樹脂配合	
実施例7	○	○	○	○	△	HP7200 1%	
実施例8	○	○	○	○	△	HP7200 5.2%	
比較例1	×	○	×	○	×	HP7200HH 30.5%	
比較例2	×	×	×	—	—	HP7200HH 43.4%	
比較例3	×	○	×	○	×	HP4710 30.5%	
比較例4	×	×	×	—	—	HP4710 43.4%	

[0140] 表2の結果から、実施例1～8は、比較例1～4と比べて、優れた成形加

工性及びめっき析出性を示した。

また、実施例 1 ～ 6 は、特に優れた耐熱試験後及び熱衝撃試験後のめっき密着性を示した。

産業上の利用可能性

[0141] 本発明の無電解めっき下地膜形成用組成物は、無電解めっきに用いることができる。

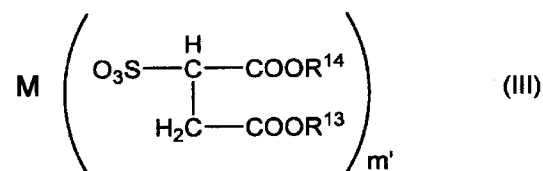
[0142] 上記に本発明の実施形態及び／又は実施例を幾つか詳細に説明したが、当業者は、本発明の新規な教示及び効果から実質的に離れることなく、これら例示である実施形態及び／又は実施例に多くの変更を加えることが容易である。従って、これらの多くの変更は本発明の範囲に含まれる。

本願のパリ優先の基礎となる日本出願明細書の内容を全てここに援用する。

請求の範囲

- [請求項1] 導電性ポリマー、ウレタン樹脂及びエポキシ樹脂を含み、
前記エポキシ樹脂の配合量が、導電性ポリマー、ウレタン樹脂及びエポキシ樹脂の合計に対し、0.2重量%～30重量%である無電解めっき下地膜形成用組成物。
- [請求項2] さらにポリビニルアセタール樹脂を含む請求項1記載の無電解めっき下地膜形成用組成物。
- [請求項3] 前記ポリビニルアセタール樹脂が、ポリビニルブチラールである請求項2記載の無電解めっき下地膜形成用組成物。
- [請求項4] 前記エポキシ樹脂のガラス転移温度が60℃～110℃である請求項1～3のいずれか記載の無電解めっき下地膜形成用組成物。
- [請求項5] 前記エポキシ樹脂が、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、ビスフェノール型エポキシ樹脂及びナフタレン型エポキシ樹脂からなる群から選ばれる1種以上である請求項1～4のいずれか記載の無電解めっき下地膜形成用組成物。
- [請求項6] 前記導電性ポリマーが置換又は無置換のポリアニリンがドーパントによってドーピングされたポリアニリン複合体である請求項1～5のいずれか記載の無電解めっき下地膜形成用組成物。
- [請求項7] 前記ドーパントが下記式 (III) で表されるスルホコハク酸誘導体である請求項6記載の無電解めっき下地膜形成用組成物。

[化10]



(式 (III) 中、Mは、水素原子、有機遊離基又は無機遊離基である。
m' は、Mの価数である。R¹³及びR¹⁴は、それぞれ炭化水素基又は－(R¹⁵O)_r－R¹⁶基である。R¹⁵は、それぞれ炭化水素基又はシリレン基であり、R¹⁶は水素原子、炭化水素基又はR¹⁷₃Si－

基であり、 r は1以上の整数である。 R^{17} は、それぞれ炭化水素基である。)

[請求項8] 前記ドーパントがジ-2-エチルヘキシルスルホコハク酸ナトリウムである請求項6又は7記載の無電解めっき下地膜形成用組成物。

[請求項9] 前記ウレタン樹脂が、2種以上のウレタン樹脂である請求項1～8のいずれか記載の無電解めっき下地膜形成用組成物。

[請求項10] 前記ウレタン樹脂が、MAUシリーズ、ASPUシリーズ、ハイドランシリーズ、ユーコートシリーズ、アクリットシリーズ及びPTG-RSNからなる群から選ばれる少なくとも2種のウレタン樹脂である請求項1～9のいずれか記載の無電解めっき下地膜形成用組成物。

[請求項11] さらに溶剤を含む請求項1～10のいずれか記載の無電解めっき下地膜形成用組成物。

[請求項12] 請求項1～11のいずれか記載の無電解めっき下地形成用組成物から得られる無電解めっき下地膜。

[請求項13] 金属を含む無電解めっき層と、
請求項12記載の無電解めっき下地膜と、
基板とを含み、前記無電解めっき層の面と前記無電解めっき下地膜の面が接しているめっき積層体。

[請求項14] 前記金属が銅である請求項13記載のめっき積層体。

[請求項15] 前記基板が樹脂である請求項13又は14記載のめっき積層体。

[請求項16] 前記基板がポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリイミド樹脂、又はポリフェニレンサルファイド樹脂である請求項13～15のいずれか記載のめっき積層体。

[請求項17] 請求項1～11のいずれか記載の無電解めっき下地膜形成用組成物を用いる無電解めっき下地膜の製造方法。

[請求項18] 基板上に、請求項1～11のいずれか記載の無電解めっき下地膜形成用組成物を用いて無電解めっき下地膜を形成する工程、及び
前記無電解めっき下地膜上に、金属を含む無電解めっき層を形成す

る工程を含む

無電解めっき積層体の製造方法。

[請求項19] 前記無電解めっき下地膜にパラジウムを担持させ、その後、無電解めっき液に接触させることにより無電解めっき層を形成する請求項18記載の無電解めっき積層体の製造方法。

[請求項20] 前記無電解めっき下地膜に塩化パラジウム溶液を接触させることによりパラジウムを担持させる請求項19記載の無電解めっき積層体の製造方法。

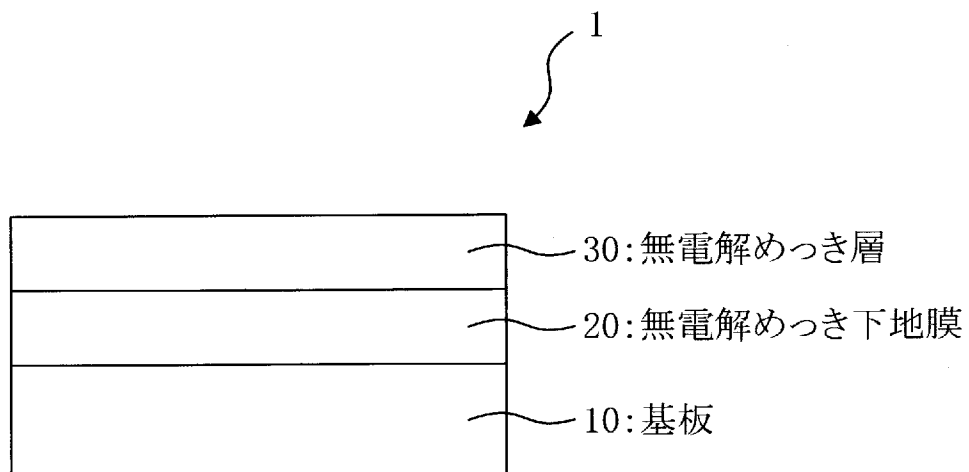
[請求項21] 前記無電解めっき液がCu、Ni、Au、Pd、Ag、Sn、Co及びPtから選択される1以上の金属を含む請求項19又は20記載の無電解めっき積層体の製造方法。

[請求項22] 請求項13～16のいずれかに記載のめっき積層体を用いた電子回路。

[請求項23] 請求項13～16のいずれかに記載のめっき積層体を用いたコネクタ。

[請求項24] 請求項13～16のいずれかに記載のめっき積層体を用いたコイル。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/004068

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C18/20(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C23C18/20

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2013/031846 A1 (Nagase Chemtex Corp.), 07 March 2013 (07.03.2013), entire text (Family: none)	1-24
A	JP 2008-260897 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 30 October 2008 (30.10.2008), entire text (Family: none)	1-24

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
01 September, 2014 (01.09.14)

Date of mailing of the international search report
09 September, 2014 (09.09.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C23C18/20(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C23C18/20

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2013/031846 A1（ナガセケムテックス株式会社）2013.03.07, 文献全体（ファミリーなし）	1-24
A	JP 2008-260897 A（横浜ゴム株式会社）2008.10.30, 文献全体（ファミリーなし）	1-24

☐ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 1 . 0 9 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

0 9 . 0 9 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

川村 健一

4 E

9 6 2 5

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 2 5